

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 641 271**

②1 N° d'enregistrement national :

**89 16865**

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : C 03 C 17/36; C 23 C 14/08; E 06 B 3/66; B 60 J 1/00.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18 décembre 1989.

③0 Priorité : GB, 5 janvier 1989, n° 89 00 166.3.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 6 juillet 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : GLAVERBEL, Société Anonyme. — BE.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-Claude Hoyois; Jean-Michel Depauw.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Sovitec S.A.

⑤4 Substrat portant un revêtement et procédé de dépôt d'un tel revêtement.

⑤7 L'invention se rapporte à un substrat portant un revêtement multi-couches comprenant une couche réfléchissante d'argent prise en sandwich entre une sous-couche transparente et une couche de recouvrement transparente.

La sous-couche comprend au moins une couche d'un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde de bismuth, sur laquelle est déposée une couche d'oxyde de zinc dont l'épaisseur n'est pas supérieure à 15 nm. La couche de recouvrement comprend une couche d'un oxyde d'un métal sacrificiel choisi dans le groupe qui consiste en titane, aluminium, acier inoxydable, bismuth et étain.

L'invention s'applique en particulier à des vitrages anti-solaires et/ou à faible émissivité.

FR 2 641 271 - A1

## 1.

Substrat portant un revêtement et procédé  
de dépôt d'un tel revêtement

La présente invention concerne le revêtement de matières destinées à être incorporées dans des vitrages. Elle concerne plus particulièrement un revêtement qui comprend plusieurs couches de matières déposées sur le substrat selon une séquence définie et avantageuse.

5 L'expression "matières destinées à être incorporées dans des vitrages" est utilisée ici pour décrire des feuilles de plastique ou de matière vitreuse qui sont utilisées dans la mise en oeuvre des techniques de vitrerie. "Matière vitreuse" inclut du verre et de la matière vitrocéramique. De telles feuilles sont le plus souvent transparentes et claires, mais elles peuvent être colorées et/ou elles  
10 peuvent être simplement translucides ou même opaques. A titre d'exemple de vitrage opaque, on peut citer un panneau destiné à être monté en-dessous d'un vitrage transparent, par exemple dans une cloison intérieure, lorsqu'on désire reproduire la texture du vitrage supérieur transparent sans permettre de voir à travers la partie inférieure du panneau.

15 La grande variété d'utilisation de feuilles et de panneaux pour vitrages a conduit à un élargissement considérable des connaissances des techniques de revêtement du vitrage de manière à en améliorer des qualités particulières. Des revêtement peuvent par exemple être appliqués pour protéger la surface du vitrage, pour colorer le vitrage ou pour créer une couche conductrice  
20 de l'électricité.

Au cours des dernières années, un effort considérable de recherche a été fait dans la sélection de revêtements multi-couches qui confèrent une faible émissivité et/ou d'autres propriétés de transmission ou de réflexion optique ou énergétique à des vitrages destinés à des véhicules ou à des bâtiments.

25 Un des objectifs a été de réduire la perte calorifique de l'espace clos par le vitrage, tout en n'empêchant pas l'admission de la chaleur solaire et en ne gênant pas un niveau élevé de transmission de la lumière dans les deux sens. Une manière proposée antérieurement pour obtenir ce résultat a été de conférer des propriétés de faible émissivité en utilisant un revêtement constitué de plusieurs  
30 couches minces de matières qui se complètent pour obtenir le résultat souhaité.

La plupart des caractéristiques optiques voulues peuvent en principe être fournies par un revêtement unique de métal réfléchissant, par exemple d'argent, appliqué en une couche suffisamment mince pour permettre la trans-

## 2.

mission de la plupart du rayonnement dans la portion visible du spectre tout en réfléchissant la majeure partie de la portion infrarouge. Cependant, si elle est utilisée seule, une telle couche métallique mince se ternit à l'atmosphère, en se décolorant, en réduisant la transmission lumineuse et en tendant à se fragmenter.

5 Elle présente aussi une résistance mécanique limitée et elle est donc sujette à l'écaillage, spécialement au bord du vitrage, et à l'usure.

Pour cette raison, on applique d'autres couches en combinaison avec la couche réfléchissante de manière à la protéger physiquement contre l'abrasion et chimiquement contre la corrosion. Ces autres couches doivent en outre être constituées de matières qui n'affaiblissent pas de manière significative les propriétés optiques du vitrage revêtu. Les couches immédiatement adjacentes à la

10 couche réfléchissante sont le plus couramment constituées d'oxydes métalliques, parfois en combinaison avec d'autres matières telles que des vernis, des feuilletés plastiques ou d'autres feuilles destinées à des vitrages. De telles couches adjacentes sont utilisées dans certains cas pour améliorer les qualités optiques en agissant en tant que couche non réfléchissante pour la portion visible du spectre.

15

Une des matières de revêtement les plus couramment utilisées est l'oxyde d'étain, typiquement utilisé sous forme d'une couche des deux côtés de la couche métallique réfléchissante. Celui-ci procure un grand nombre des qualités requises et est en général bon marché. Il présente également de bonnes propriétés

20 optiques, spécialement en tant que couche non réfléchissante (s'il est appliqué en épaisseur convenable) et se solidarise bien aux couches adjacentes. On l'a utilisé en-dessous et au-dessus du métal réfléchissant. Plusieurs propositions antérieures ont été faites pour ajouter à ou pour remplacer une partie de l'oxyde d'étain par

25 un autre métal ou un autre oxyde métallique de manière à maintenir des qualités chimiques, physiques ou optiques particulières du revêtement dans son ensemble. Le choix des matières ajoutées, et la séquence d'application sur le vitrage, est cependant un domaine complexe puisqu'une matière déterminée a tendance à améliorer une qualité au détriment d'une ou de plusieurs autres. Ceci à son tour

30 peut faire appel à une autre couche pour corriger l'effet contraire sur ces autres qualités.

Un exemple typique de structure multi-couches complexe qui en résulte est décrit et revendiqué dans la demande de brevet européen EP-A-226993. Celle-ci décrit un revêtement à haute transmission lumineuse et à faible

35 émissivité sur un substrat en verre, qui comprend un produit de réaction oxydé d'un alliage contenant du zinc et de l'étain en tant que premier film transparent anti-réfléchissant, du cuivre en tant que film d'accrochage déposé sur le premier

## 3.

film, de l'argent en tant que film transparent réfléchissant l'infrarouge déposé sur le film d'accrochage, un produit de réaction oxydé d'un alliage contenant du zinc et de l'étain en tant que second film transparent anti-réfléchissant déposé sur l'argent, et du dioxyde de titane en tant que revêtement protecteur.

5 Des revêtements similaires sont décrits dans la demande de brevet européen EP-A-104870 qui décrit dans son exemple 1 une feuille de verre flotté revêtue tour à tour d'une couche d'oxyde d'étain, d'une couche d'argent, d'une couche de cuivre et d'une autre couche d'oxyde d'étain. Chacune des couches d'oxyde d'étain a de 30 à 50nm d'épaisseur, la couche d'argent de 8 à 12nm et la  
10 couche de cuivre seulement de 1 à 5nm.

La demande de brevet européen EP-A-275474 décrit et revendique un article chauffant à haute transmission lumineuse et à faible émissivité comprenant un substrat non métallique transparent, un premier film transparent non réfléchissant d'oxyde métallique comprenant du zinc déposé sur une surface  
15 du dit substrat, un film métallique transparent réfléchissant l'infra-rouge déposé sur le dit film anti-réfléchissant d'oxyde métallique, une couche d'accrochage contenant un métal déposé sur le dit film métallique réfléchissant l'infrarouge, dans lequel le métal est choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, le chrome, un alliage zinc-étain et leurs mélanges, et un second film transparent  
20 anti-réfléchissant d'oxyde métallique comprenant du zinc déposé sur le dit film d'accrochage contenant du métal.

Une technique éprouvée pour appliquer de telles couches est la pulvérisation cathodique. Celle-ci est effectuée sous des pressions très basses, typiquement de l'ordre de 0,3Pa, pour déposer une couche de matière sur la  
25 surface du vitrage. Elle peut être effectuée dans des conditions inertes, par exemple en présence d'argon, mais en variante, elle peut être effectuée sous forme de pulvérisation réactive en présence d'un gaz réactif tel que de l'oxygène.

La demande de brevet européen EP-A-183052 décrit l'utilisation de la pulvérisation réactive d'une cible cathodique d'un alliage de zinc et d'étain dans  
30 une atmosphère d'oxygène de manière à appliquer un produit de réaction oxydé de l'alliage sur un substrat de matière destinée à être incorporée dans un vitrage.

La demande de brevet européen EP-A-219273, qui concerne principalement un revêtement conducteur de l'électricité pour vitrage de véhicule motorisé, décrit un procédé de revêtement (et le produit qui en découle) dans  
35 lequel on dépose d'abord une couche anti-réfléchissante telle qu'une couche d'oxyde de zinc, ensuite une couche transparente d'argent, une couche de métal sacrificiel (du titane par exemple), une couche d'oxyde de titane et une seconde

## 4.

couche anti-réfléchissante. Dans ce procédé, les deux couches anti-réfléchissantes sont toutes deux déposées par pulvérisation cathodique réactive.

La présente invention s'intéresse au problème de déposer une combinaison de couches protectrices sur une feuille de vitrage pourvue d'une couche  
5 réfléchissante d'argent de manière non seulement à protéger l'argent de la corrosion, mais aussi de le faire sans effet adverse sur les propriétés optiques du vitrage telles qu'elles sont conférées par les propriétés du vitrage lui-même et de la couche d'argent.

La présente invention se rapporte à un substrat destiné à être incorporé dans un vitrage, portant un revêtement multi-couches comprenant une  
10 couche réfléchissante d'argent prise en sandwich entre une sous-couche transparente et une couche de recouvrement transparente, caractérisé en ce que la sous-couche de la couche d'argent comprend au moins une couche d'un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde  
15 de bismuth ou un mélange de deux ou plusieurs de ces oxydes, sur laquelle est déposée une couche d'oxyde de zinc dont l'épaisseur n'est pas supérieure à 15nm, et en ce que la couche de recouvrement de la couche d'argent comprend une couche d'un oxyde d'un métal sacrificiel choisi dans le groupe qui consiste en titane, aluminium, acier inoxydable, bismuth, étain et des mélanges de deux ou  
20 plusieurs de ces métaux, et formée par dépôt initial du métal sacrificiel et par sa conversion en oxyde.

L'invention se rapporte également à un procédé de dépôt d'un revêtement multi-couches sur un substrat destiné à être incorporé dans un vitrage, lequel revêtement comprend une couche réfléchissante d'argent prise en sandwich  
25 entre une sous-couche transparente et une couche de recouvrement transparente, caractérisé en ce que la sous-couche de la couche d'argent est formée par dépôt séquentiel d'au moins une couche d'un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de bismuth ou un mélange de deux ou plusieurs de ces oxydes, et d'une couche d'oxyde de zinc dont l'épais-  
30 seur n'est pas supérieure à 15nm, et en ce que la couche de recouvrement de la couche d'argent est formée par dépôt d'une couche d'un métal sacrificiel choisi dans le groupe qui consiste en titane, aluminium, acier inoxydable, bismuth, étain et des mélanges de deux ou plusieurs de ces métaux, et par la conversion du métal en oxyde.

La combinaison spécifique de couches d'oxyde métallique et de métal  
35 telle que définie dans la présente invention offre plusieurs avantages importants sur les propositions antérieures. L'invention concerne donc un substrat pour

## 5.

vitrage portant un revêtement qui présente les propriétés optiques souhaitées, lesquelles resteront substantiellement non affectées par l'application des dites sous-couche et couche de recouvrement d'épaisseurs appropriées, ainsi qu'on le décrira dans la suite de la présente description. Elle procure en outre une amélioration importante de la résistance à la corrosion de la couche d'argent, non seulement au cours de la fabrication du substrat revêtu mais aussi pendant la durée de vie du produit. On obtient une qualité uniforme de produit, aussi bien en termes d'uniformité du revêtement sur la totalité de la surface du substrat, même pour des substrats de grandes dimensions (mesurant par exemple jusqu'à 6 mètres de long), qu'en termes d'uniformité de la qualité du produit sur une longue période de production.

Le procédé d'application du revêtement est facilement mis en oeuvre et peut être reproduit de manière sûre, de nouveau sur une longue période de production, si nécessaire.

Les raisons des améliorations ne sont pas entièrement comprises, mais il semble que la présence d'une couche mince unique d'oxyde de zinc en-dessous de la couche d'argent est particulièrement importante. Il est particulièrement inattendu que la protection de la couche métallique réfléchissante puisse être obtenue par une substance placée en-dessous d'elle, puisqu'antérieurement on prévoyait l'obligation d'une couche supérieure pour améliorer la protection, la protection de la sous-face étant assurée par le vitrage. De plus, le revêtement évite l'utilisation de matières telles que du cuivre qui présentent des propriétés de transmission lumineuse faibles.

Les avantages de l'invention sont particulièrement marqués dans le cas de vitrages à faible émissivité pour le bâtiment, qui sont souvent utilisés avec un second panneau pour former un double vitrage. L'invention peut cependant être appliquée à des vitrages anti-solaires, à des vitrages pour l'automobile et à des miroirs. La différence principale des revêtements pour ces différentes utilisations réside dans l'épaisseur de la couche d'argent. Des épaisseurs typiques d'argent pour des vitrages anti-solaires se situent dans la gamme comprise entre 24 et 28nm. En général, les miroirs ont une couche d'argent de plus de 40nm, et pour les revêtements à faible émissivité, les épaisseurs de la couche d'argent sont habituellement comprises entre 8 et 12nm. Dans le cas de vitrages pour automobile, l'emploi d'un métal sacrificiel contribue également à protéger la couche d'argent pendant tout traitement thermique ultérieur, par exemple une étape de trempe ou de bombage, auquel une feuille de vitrage pourrait être soumise.

Il est envisagé que l'utilisation la plus large de la présente invention se



## 6.

fera concurremment avec des substrats transparents, et le verre est la matière de vitrage préférée.

La technique préférée pour la mise en oeuvre de l'invention est la pulvérisation cathodique assistée magnétiquement. Ce procédé est non seulement  
5 rapide et d'emploi commode, mais il confère aussi d'excellentes propriétés physiques aux couches déposées en termes d'uniformité d'épaisseur, de cohésion à l'intérieur de la couche et d'adhérence aux couches adjacentes. Une cathode de chacun des métaux requis, à appliquer en tant que tels ou pour former un oxyde métallique, est activée à l'étape voulue du dépôt. Une forme particulièrement  
10 appropriée de cathode est une cathode rotative comprenant un cylindre creux rotatif refroidi intérieurement par un fluide réfrigérant tel que l'eau. Une enceinte de pulvérisation à cathodes multiples est généralement préférée de manière à faciliter l'application de différentes combinaisons de métaux et d'oxydes métalliques.

15 L'ordre dans lequel les métaux et oxydes métalliques respectifs sont déposés peut être contrôlé par la direction du mouvement du substrat devant les cathodes lorsque plusieurs cathodes sont utilisées.

Le dépôt de plusieurs couches en une seule passe est avantageux en donnant une pleine utilisation du dispositif de pulvérisation et une formation  
20 rapide du revêtement voulu. Le dépôt simultané d'un mélange de métaux ou d'oxydes métalliques peut être effectué de manière similaire en une seule passe, mais dans ce cas, la source peut être soit deux ou plusieurs cathodes de métaux différents activées simultanément, soit une cathode unique comprenant un alliage des métaux requis.

25 Les couches d'argent et de métal sacrificiel doivent être chacune déposées sous atmosphère inerte, par exemple d'argon. Les autres couches peuvent être produites soit par dépôt d'oxyde en tant que tel, ou de préférence par pulvérisation réactive du métal respectif dans une atmosphère contenant de l'oxygène. La pression de travail pour la pulvérisation est de préférence comprise  
30 entre 0,15 et 0,70 Pa.

Dans le cas de la pulvérisation de métal dans une atmosphère contenant de l'oxygène, l'oxyde n'est pas nécessairement obtenu dans son état totalement oxydé. Au moins une partie du produit peut être présent sous forme de sous-oxyde ou même sous forme métallique. Des dépôts ultérieurs dans une  
35 atmosphère réactive et tout traitement thermique ultérieur du vitrage revêtu tendent cependant à achever l'oxydation de tout métal ou sous-oxyde résiduel formé au cours du dépôt antérieur.

7.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, la dite couche de recouvrement comprend au moins une autre couche d'un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de bismuth ou un mélange de deux ou plusieurs de ces oxydes, la ou les dite(s) autre(s) couche(s) étant déposée(s) après la dite couche d'un oxyde d'un métal sacrificiel. Cette autre couche est d'abord avantageuse en améliorant les qualités optiques telles que la teinte en réflexion et la réduction de la réflexion lumineuse, mais elle est également utile pour l'ajout aux propriétés protectrices du métal sacrificiel de manière à éviter que de l'oxygène n'atteigne l'argent. La ou les autre(s) couche(s) est ou sont de préférence constituée(s) d'oxyde d'étain et de dioxyde de titane.

Dans le cas du métal sacrificiel, dont le but est de protéger la couche d'argent contre l'oxydation, celui-ci est converti en oxyde pendant une exposition ultérieure à une atmosphère oxydante. Celle-ci est le plus souvent effectuée pendant le dépôt suivant d'oxyde métallique, mais elle se produit également pendant tout traitement thermique ultérieur ou pendant un entreposage prolongé. Si l'argent n'est pas protégé de la sorte, le substrat revêtu perd sa faible émissivité et sa transmission lumineuse est fortement réduite. Le métal sacrificiel préféré est le titane, qui présente l'avantage d'être facilement oxydé et de former un oxyde à très faible pouvoir absorbant. On a découvert que l'utilisation de titane en tant que métal sacrificiel procure une protection très efficace contre l'oxydation de l'argent.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, la dite sous-couche comprend une première couche d'oxyde de titane surmontée d'une première couche d'oxyde d'étain, surmontée à son tour d'une couche d'oxyde de zinc dont l'épaisseur n'est pas supérieure à 15nm, et la dite couche de recouvrement comprend une couche d'oxyde de titane formée par dépôt initial de titane métallique et par sa conversion en oxyde, une autre couche d'oxyde d'étain, et une autre couche de dioxyde de titane. Cette configuration préférée peut être commodément obtenue dans une enceinte de pulvérisation à cathodes multiples dans laquelle une cathode fournit la source de dioxyde de titane et une autre la source d'oxyde d'étain.

Dans cette forme préférée de réalisation, la séquence des couches est, en partant du substrat:

Sous-couche

- une première couche de dioxyde de titane
- une première couche d'oxyde d'étain

8.

- une couche d'oxyde de zinc (dont l'épaisseur n'est pas supérieure à 15nm)

Couche réfléchissante

- une couche d'argent

Couche de revêtement

- une couche de dioxyde de titane, formée par dépôt initial de titane métallique et sa conversion en oxyde,

- une autre couche d'oxyde d'étain, et

- une autre couche de dioxyde de titane.

Chacune des matières utilisées dans le revêtement a des propriétés optiques, chimiques et physiques qui contribuent aux propriétés du revêtement dans son ensemble. Collectivement, les propriétés peuvent comprendre non seulement la faible émissivité la haute transmission lumineuse (dans le cas d'un vitrage transparent ayant une couche d'argent comprise entre 8 et 12nm d'épaisseur) mais aussi la résistance chimique à la corrosion, aussi bien à la température ambiante qu'à température élevée et sur des périodes prolongées. Les propriétés physiques comprennent une bonne adhérence au substrat et aux autres couches et une bonne résistance à l'usure, par exemple à l'écaillage et à la fissuration.

Optiquement, chacune des couches d'oxyde métallique permet une bonne transmission de la lumière et du rayonnement calorifique et les couches métalliques réfléchissent le rayonnement calorifique.

Chimiquement, il est nécessaire de protéger l'argent contre l'oxydation. Ceci est obtenu partiellement en enfermant l'argent à l'intérieur de couches de métal ou d'oxyde métallique qui réduisent ou éliminent l'accès de l'oxygène et partiellement en incluant des matières présentant une plus grande affinité pour l'oxygène que l'argent. On croit en outre que dans la présente invention l'oxyde de zinc confère une certaine passivité à l'argent en le rendant moins vulnérable à l'attaque par l'oxygène.

Dans de telles formes préférées de réalisation, les propriétés apportées par chaque couche successive peuvent comprendre les suivantes, en fonction au moins partiellement des épaisseurs des couches individuelles du revêtement:

La première couche de dioxyde de titane a de bonnes propriétés de transmission lumineuse, elle est chimiquement inerte et elle assure physiquement une liaison forte entre le substrat et la première couche d'oxyde d'étain. La première couche d'oxyde d'étain procure une bonne transmission lumineuse. La couche d'oxyde de zinc présente également de bonnes propriétés de transmission

## 9.

lumineuse mais est principalement incluse en raison de ses effets avantageux de protection de l'argent contre la corrosion.

La couche d'argent est introduite en raison de son aptitude à réfléchir le rayonnement calorifique tout en permettant la transmission lumineuse.

5 Le titane initialement déposé sur l'argent est un écran protecteur de l'argent et il réagit avec tout oxygène qui entre en contact avec lui.

L'autre couche d'oxyde d'étain présente de bonnes propriétés de transmission lumineuse et elle sert également de protection contre la pénétration d'oxygène vers les couches sous-jacentes.

10 L'autre couche de dioxyde de titane est avant tout présente en tant que couche anti-usure.

Dans l'aspect plus général où une couche d'oxyde métallique unique est utilisée entre le substrat et l'oxyde de zinc et comme couche sur le titane, les dites couches uniques satisfont aux rôles combinés respectivement des premières  
15 couches de dioxyde de titane et d'oxyde d'étain et des autres couches de dioxyde de titane et d'oxyde d'étain.

Quoique ses effets avantageux sur l'argent font de la présence de la couche d'oxyde de zinc une caractéristique essentielle de l'invention, d'autres propriétés de l'oxyde de zinc exigent que sa quantité totale soit maintenue aussi  
20 faible que possible. Par comparaison à l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc est chimiquement moins résistant et davantage sujet au vieillissement. Il est donc connu qu'un revêtement qui comprend une couche d'oxyde de zinc ne peut généralement pas être utilisé pour la face externe d'un substrat pour vitrage, même si une couche opacifiante est placée au-dessus de l'oxyde de zinc, parce que ces couches  
25 ne résistent pas aux conditions atmosphériques. Des problèmes similaires surviennent avec un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde d'étain. De telles couches sont généralement utiles uniquement à la surface interne d'un double vitrage scellé. Si le vitrage doit être feuilleté avec du PVB, la présence d'oxyde de zinc donne des problèmes avec l'adhésif utilisé pour solidariser le feuilleté, de sorte  
30 que la séparation des différentes couches se produit sauf si une couche de liaison complémentaire et compatible, par exemple d'oxyde chromique, est intercalée.

De l'oxyde de zinc est également inadapté pour être utilisé aux bords d'un panneau de vitrage sur lesquels des matières adhésives doivent être appliquées: il tend à réagir avec l'adhésif et doit donc être enlevé. Il existe un problème  
35 connexe du fait que la couche métallique réfléchissante tend à ne pas adhérer fortement aux couches adjacentes et doit également être enlevée avant l'application d'adhésif. Dès lors une forme de réalisation de l'invention est un substrat

10.

5 revêtu pour vitrage dans lequel une bande de matière adhésive est déposée le long de la partie marginale périphérique d'une face du substrat et le revêtement selon l'invention est appliqué sur le reste de la dite face, en s'assurant ainsi que la périphérie ne porte pas de couche d'oxyde de zinc. Cette configuration du revêtement et de la bande d'adhésif est obtenue le plus facilement en déposant tout d'abord les couches du revêtement selon l'invention sur la totalité de la surface d'une face du substrat, en enlevant ensuite les couches du revêtement d'une portion marginale périphérique de la dite face, et finalement en appliquant la bande d'adhésif sur cette portion marginale. L'enlèvement des couches du revêtement rencontre certains problèmes en ce sens que l'oxyde de zinc, qui est relativement mou, tend à agir comme un lubrifiant mou, c'est-à-dire à s'étaler plutôt que de s'enlever et, s'étant détaché, à polluer les outils d'enlèvement. Une méthode physique vigoureuse pour enlever la partie marginale périphérique des revêtements est dès lors nécessaire, l'emploi d'une meule abrasive étant  
15 particulièrement préféré.

De tels panneaux bordés d'adhésif peuvent être utilisés dans des doubles vitrages. La présence d'un adhésif efficace est dans ce cas important pour assurer un espace durable scellé hermétiquement entre les deux panneaux, et de nouveau, la portion marginale doit être enlevée avant l'application de la bande adhésive.  
20

Fait très important en ce qui concerne la présente invention, quoiqu'il soit déposé sous forme amorphe, l'oxyde de zinc a tendance à subir une croissance cristalline, par exemple dans une direction perpendiculaire au vitrage, et à créer ainsi une couche relativement volumineuse pour un poids donné de matière. Ceci conduit à une résistance physique plus faible à l'intérieur de la couche et c'est  
25 probablement une raison de la moindre résistance chimique décrite ci-dessus.

Une raison possible de l'efficacité de la couche d'oxyde de zinc unique selon l'invention est qu'en raison de sa structure différente, l'oxyde de zinc tend à migrer au travers de couches adjacentes.

30 Pour ces raisons, l'invention exige qu'en sélectionnant l'épaisseur de la couche d'oxyde de zinc, un compromis soit établi entre la quantité minimum requise pour conférer une bonne protection à l'argent et la quantité maximum pour éviter d'introduire une faiblesse physique et une réactivité chimique dans le revêtement. Ainsi qu'on l'a décrit ci-dessus, l'épaisseur maximum permise est  
35 15nm, et en général, l'épaisseur préférée est comprise entre 5 et 13nm, et de préférence comprise entre 10 et 13nm.

Afin d'obtenir un vitrage à faible émissivité et à haute transmission

## 11.

lumineuse, l'épaisseur de la couche d'argent doit également de préférence se situer dans la plage étroite de 8 à 12nm. En-dessous de cette plage, le niveau de réflexion de l'infrarouge est généralement insuffisant, et au-dessus d'elle, l'argent constitue une barrière trop importante à la transmission lumineuse. Dans les  
5 limites décrites, l'invention permet d'obtenir de manière sûre et reproductible une émissivité inférieure à 0,1, ainsi qu'on le préfère.

En ce qui concerne l'épaisseur des autres couches, celles-ci doivent être choisies en fonction de l'épaisseur des couches d'argent et d'oxyde de zinc et en fonction l'une de l'autre de manière à obtenir le chemin optique combiné (le  
10 produit de l'épaisseur par l'indice de réfraction pour chaque couche) qui donne l'apparence optique souhaitée au substrat revêtu. Pour un revêtement à faible émissivité, il est demandé que le revêtement ait en réflexion une teinte aussi neutre que possible, mais avec un aspect bleuté de préférence à toute autre couleur. De plus, une réflexion lumineuse faible est recherchée pour obtenir une  
15 transmission lumineuse élevée. En général, ces propriétés optiques requises seront obtenues avec une épaisseur totale comprise entre 30 et 45 nm de chaque côté de la couche d'argent. Il faut comprendre qu'en raison des indices de réfraction différents pour certaines des différentes matières, la réduction de l'épaisseur d'une couche peut impliquer l'ajustement de l'épaisseur d'une ou de plusieurs autre(s)  
20 couche(s) pour restaurer les exigences optiques.

De préférence, la couche de métal sacrificiel a une épaisseur comprise entre 2 et 15nm, et dans certaines formes de réalisation, son épaisseur est de préférence comprise entre 2 et 4nm. Un compromis doit être établi entre  
25 l'incorporation d'une quantité suffisante de matière pour réagir avec l'oxygène qui entrerait en contact avec elle et le maintien des propriétés voulues de transmission lumineuse. Dans son état métallique, cette couche représente une entrave à une bonne transmission lumineuse et exige de ce fait une épaisseur minimum si la transmission lumineuse du revêtement doit être maintenue dans des limites acceptables. Les propriétés de transmission de la couche métallique s'améliorent  
30 cependant lorsqu'elle est oxydée. Ceci se produit pendant le dépôt des couches ultérieures et aussi pendant toute étape de traitement thermique, tel qu'un traitement de bombage et/ou un traitement de trempe du substrat. Des couches plus épaisses, par exemple de 5 à 15nm sont recommandées si un tel traitement thermique ultérieur doit être effectué. De préférence, tout le métal sacrificiel est  
35 oxydé en produisant une couche d'oxyde métallique non réfléchissante, qui transmet la lumière.

Les proportions relatives d'oxyde d'étain et de dioxyde de titane dans

## 12.

la sous-couche et dans la couche de revêtement ne sont généralement pas critiques. L'utilisation pratique d'un dispositif de pulvérisation à cathodes multiples peut exiger qu'ils soient tous deux déposés en une seule passe du substrat. Il est cependant souhaitable dans ce cas que la couche de dioxyde de titane soit relativement mince. Dans une forme de réalisation avantageuse de l'invention, l'oxyde d'étain représente la plus grande partie de chacune des sous-couche et couche de recouvrement d'oxydes métalliques. Lorsque cette forme de réalisation est utilisée pour un revêtement à faible émissivité, l'épaisseur de l'oxyde d'étain est de préférence comprise entre 15 et 25nm, et l'épaisseur du dioxyde de titane, entre 2 et 14nm.

Pour un revêtement anti-solaire, les premières couches d'oxyde métallique (c'est-à-dire la sous-couche) sont généralement plus minces et les autres couches (c'est-à-dire la couche de revêtement) sont généralement plus épaisses. Un revêtement anti-solaire typique selon l'invention est formé en déposant les couches suivantes:

Sous-couche

2,5	nm	dioxyde de titane
15	nm	oxyde d'étain
12,5	nm	oxyde de zinc

Couche réfléchissante

26	nm	argent
----	----	--------

Couche de recouvrement

2,5	nm	titane métallique à convertir en dioxyde de titane
45	nm	oxyde d'étain
10	nm	dioxyde de titane.

La conversion du titane en dioxyde se produit pendant le dépôt des autres couches de la couche de recouvrement.

Ce revêtement sur un substrat de verre flotté de 6mm d'épaisseur a un facteur solaire de 31% sur la face revêtue, une transmission lumineuse de 47% et une émissivité d'environ 0,02.

L'utilisation d'un revêtement selon l'invention pour un miroir présente l'avantage que l'argent peut se trouver sur la face frontale du miroir et servir directement de surface réfléchissante. A l'opposé des miroirs traditionnels, il ne doit pas être protégé davantage par du verre et de la peinture. On peut donc, si on le désire, utiliser un substrat vitrocéramique opaque.

Parce que le dioxyde de titane a un indice de réfraction plus élevé que celui de l'oxyde d'étain, en substituant une partie de l'un par l'autre, l'épaisseur du

13.

dioxyde de titane doit être environ 75% de l'épaisseur de l'oxyde d'étain pour donner les propriétés optiques équivalentes.

L'oxyde de zinc et l'oxyde d'étain ont substantiellement le même indice de réfraction et sont donc, du point de vue optique, interchangeables l'un vis-à-vis de l'autre sans ajustement de l'épaisseur des couches.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, un substrat revêtu a une émissivité inférieure à 0,1 et une transmission lumineuse de 87% pour des revêtements ayant une teinte bleue en réflexion. En partant par exemple d'un substrat en verre flotté de 4mm d'épaisseur ayant une émissivité de 0,84 et une transmission lumineuse de 89%, un revêtement selon une forme préférée de réalisation de l'invention donne un substrat revêtu ayant une émissivité de 0,08 et une transmission lumineuse de 87%. Ceci représente une amélioration significative des propriétés optiques d'un substrat revêtu selon les techniques antérieures.

L'invention sera maintenant décrite à titre d'exemple seulement en se référant aux exemples suivants.

#### Exemple 1

Un vitrage pour fenêtre constitué d'une feuille de verre flotté de 4mm d'épaisseur ayant une émissivité de 0,84 et une transmission lumineuse de 89% est introduit dans une enceinte de traitement comprenant cinq sources de pulvérisation à magnétron plan, ayant des cibles respectivement de titane, d'étain, de zinc, de titane et d'argent, un sas d'entrée et un sas de sortie, un convoyeur pour verre, des sources de puissance, des admissions de gaz de pulvérisation et une sortie d'évacuation.

La pression dans l'enceinte est réduite à 0,15Pa. Le vitrage est transporté devant les sources de pulvérisation tandis que la première source de titane et les sources d'étain et de zinc sont activées et pulvérisées à froid par de l'oxygène gazeux sous une pression effective de dépôt de 0,2Pa pour donner une couche de dioxyde de titane suivie d'une couche d'oxyde d'étain et d'une couche d'oxyde de zinc sur le substrat. L'oxygène est ensuite évacué et le substrat repasse devant les sources de pulvérisation tandis que la source d'argent et la seconde source de titane sont activées, mais cette fois avec de l'argon en tant que gaz de pulvérisation, pour ajouter une couche d'argent et une couche de titane, et la source d'étain et la première source de titane activées avec de l'oxygène en tant que gaz de pulvérisation, pour donner d'autres couches d'oxyde d'étain et de dioxyde de titane. Le revêtement résultant a, depuis la surface du verre, la composition suivante:



14.

Sous-couche

- 3 nm dioxyde de titane
- 20 nm oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ )
- 13 nm oxyde de zinc

Couche réfléchissante

- 10 nm argent

Couche de recouvrement

- 3,5 nm titane métallique à convertir en dioxyde de titane
- 22 nm oxyde d'étain
- 10 12 nm dioxyde de titane.

Le vitrage revêtu a une émissivité de 0,08, une teinte neutre virant vers le bleu en réflexion et une transmission lumineuse de 87%.

La couche sacrificielle de titane est convertie en dioxyde de titane pendant le dépôt des couches ultérieures de la couche de recouvrement. La couche d'argent a une résistivité d'environ 8 ohms par carré. Si on désire réduire la résistivité à environ 4 ohms par carré, ce résultat peut facilement être obtenu en augmentant l'épaisseur de la couche jusqu'à 12nm. Chacun de ces vitrages peut constituer un panneau chauffant résistif par dépôt de bandes omnibus, par exemple d'un émail conducteur contenant de l'argent déposé au dessus de la couche de recouvrement. Quoique les couches d'oxydes d'étain et de titane de la couche de recouvrement ne soient pas fortement conductrices, elles sont tellement minces qu'elles n'interfèrent pas de manière significative avec la distribution de courant à la couche d'argent.

A titre de comparaison, un échantillon revêtu comme ci-dessus et trois échantillons préparés par un procédé similaire et ayant les structures reprises ci-dessous, mais dans les trois cas sans la couche d'oxyde de zinc, sont soumis à un test de vieillissement accéléré. On y soumet les échantillons à une température variant par cycles d'une heure de 45 à 55°C dans une atmosphère contenant 99% d'humidité relative pendant trois jours. Les trois autres échantillons sont les suivants:

- (1) verre: 36nm d'oxyde d'étain; 10nm d'argent; 3,5nm d'aluminium à convertir en oxyde; 34nm d'oxyde d'étain.
- (2) verre: 3nm de dioxyde de titane; 20nm d'oxyde d'étain; 10nm de dioxyde de titane; 10nm d'argent; 3,5nm de titane à convertir en oxyde; 22nm d'oxyde d'étain; 12nm de dioxyde de titane.

15.

- (3) verre: 3nm de dioxyde de titane; 20nm d'oxyde de zinc; 13nm d'oxyde d'étain; 10nm d'argent; 3,5nm de titane à convertir en oxyde; 22nm d'oxyde d'étain; 12nm de dioxyde de titane.

L'échantillon selon l'invention survit au test sans détérioration

- 5 optique du revêtement. Les autres échantillons présentent les défauts suivants:
- Echantillon 1: nombreuses piqûres (1-2mm) formées sur la surface, une bordure de corrodée d'environ 5mm sur la totalité de la
- 10 Echantillon 2: périphérie, deux ternissures allongées d'environ 1cm. plusieurs petites piqûres (moins de 1mm) réparties sur la surface, 4 ternissures d'environ 2 à 8mm, 1 empreinte digitale (sous la forme d'une corrosion de la
- 15 Echantillon 3: couche), une bordure corrodée d'environ 1 à 2mm sur la totalité de la périphérie. nombreuses petites piqûres de moins de 1mm et de 1-2mm, 2 grandes ternissures d'environ 6-10mm, 1 empreinte digitale,
- 20 une bordure corrodée d'environ 5mm sur la totalité de la périphérie.

### Exemple 2

Un vitrage pour fenêtre constitué d'une feuille de verre flotté de 4mm d'épaisseur ayant une émissivité de 0,84 et une transmission lumineuse de 89% est

25 introduit dans une enceinte de traitement comprenant cinq sources de pulvérisation à magnétron plan, ayant des cibles respectivement de titane, d'étain, de zinc, de titane et d'argent, un sas d'entrée et un sas de sortie, un convoyeur pour verre, des sources de puissance, des admissions de gaz de pulvérisation et une sortie d'évacuation.

30 La pression dans l'enceinte est réduite à 0,15Pa. Le vitrage est transporté devant les sources de pulvérisation tandis que la première source de titane et les sources d'étain et de zinc sont activées et pulvérisées à froid par de l'oxygène gazeux sous une pression effective de dépôt de 0,2Pa pour donner une couche de dioxyde de titane suivie d'une couche d'oxyde d'étain et d'une couche d'oxyde de

35 zinc sur le substrat. L'oxygène est ensuite évacué et le substrat repasse devant les sources de pulvérisation tandis que la source d'argent et la seconde source de titane sont activées, mais cette fois avec de l'argon en tant que gaz de pulvérisa-

16.

tion, pour ajouter une couche d'argent et une couche de titane, et la source d'étain et la première source de titane activées avec de l'oxygène en tant que gaz de pulvérisation, pour donner d'autres couches d'oxyde d'étain et de dioxyde de titane. Le revêtement résultant a, depuis la surface du verre, la composition suivante:

		<u>Sous-couche</u>
5	3	nm dioxyde de titane
	20	nm oxyde d'étain
	13	nm oxyde de zinc
10		<u>Couche réfléchissante</u>
	12	nm argent
		<u>Couche de recouvrement</u>
	10	nm titane métallique à convertir en dioxyde de titane
	22	nm oxyde d'étain
15	12	nm dioxyde de titane.

La couche sacrificielle de titane est partiellement convertie en dioxyde de titane pendant le dépôt des couches de recouvrement d'oxydes d'étain et de titane. L'oxydation de la couche de métal sacrificiel est achevée lorsque le substrat revêtu est soumis à un traitement de bombage après lequel le gradient de refroidissement du vitrage est contrôlé de manière qu'il subisse une trempe thermique, pour l'utiliser en tant que vitrage de véhicule. La couche d'argent a une résistivité d'environ 4 ohms par carré. La couche d'argent n'est substantiellement pas affectée par le traitement de bombage et de trempe en raison de l'épaisseur accrue de la couche de métal sacrificiel, par comparaison avec celle du vitrage de l'exemple 1. La couche de métal sacrificiel partiellement oxydé sert également à protéger la couche d'argent pendant l'entreposage et le transport avant le traitement de bombage et de trempe. Les dispositions nécessaires à l'obtention de ces propriétés optiques, en particulier l'épaisseur de la couche de titane, sont facilement obtenues sans perte des autres propriétés requises du vitrage.

### 30 Exemple 3

Une feuille de verre destinée également à être utilisée en tant que vitrage chauffant de véhicule est traitée dans la même enceinte de pulvérisation dans laquelle sont disposées cinq sources de pulvérisation à magnétron plan, ayant des cibles respectivement d'étain, de zinc, de titane, d'acier inoxydable 316 et d'argent.

La pression dans l'enceinte est réduite à 0,15Pa. Le vitrage est transporté devant les sources de pulvérisation tandis que les sources d'étain et de zinc

17.

sont activées et pulvérisées à froid par de l'oxygène gazeux sous une pression effective de dépôt de 0,2Pa pour donner une couche d'oxyde d'étain suivie d'une couche d'oxyde de zinc sur le substrat. L'oxygène est ensuite évacué et le substrat repasse devant les sources de pulvérisation tandis que les sources d'argent et d'acier inoxydable sont activées, mais cette fois avec de l'argon en tant que gaz de pulvérisation, pour ajouter une couche d'argent et une couche d'acier inoxydable, et les sources d'étain et de titane sont activées avec de l'oxygène en tant que gaz de pulvérisation, pour donner d'autres couches d'oxyde d'étain et de dioxyde de titane.

10 Le revêtement résultant a, depuis la surface du verre, la composition suivante:

		<u>Sous-couche</u>
	15	nm oxyde d'étain
	14	nm oxyde de zinc
15		<u>Couche réfléchissante</u>
	12	nm argent
		<u>Couche de recouvrement</u>
	10	nm acier inoxydable à convertir en oxyde
	14	nm oxyde d'étain
20	10	nm dioxyde de titane.

La couche sacrificielle d'acier inoxydable est oxydée lorsque le substrat revêtu est soumis à un traitement de bombage après lequel le gradient de refroidissement du vitrage est contrôlé de manière qu'il subisse une trempe thermique, pour l'utiliser en tant que vitrage de véhicule. La couche d'argent a une résistivité d'environ 4 ohms par carré. La couche d'argent n'est substantiellement pas affectée par le traitement de bombage et de trempe en raison de l'épaisseur accrue de la couche de métal sacrificiel, par comparaison avec celle du vitrage de l'exemple 1. La couche de métal sacrificiel partiellement oxydé sert également à protéger la couche d'argent pendant l'entreposage et le transport avant le traitement de bombage et de trempe.

Les valeurs des épaisseurs des différentes couches du revêtement telles qu'elles sont établies dans la présente description sont des valeurs mesurées par une méthode ellipsométrique telle que décrite par K.L. Chopra dans "Thin Film Phenomena" (McGraw-Hill) au moyen d'un ellipsomètre AUTOEL IITM fabriqué par Rudolph Research of Flanders, New Jersey. Ce dispositif utilise une source laser He-Ne ( $\lambda = 632,8\text{nm}$ ) et les mesures sont faites en réflexion avec un angle d'incidence de  $70^\circ$ .

18.

Revendications

1. Substrat destiné à être incorporé dans un vitrage, portant un revêtement multi-couches comprenant une couche réfléchissante d'argent prise en sandwich entre une sous-couche transparente et une couche de recouvrement transparente, caractérisé en ce que la sous-couche de la couche d'argent comprend au moins une couche d'un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de bismuth ou un mélange de deux ou plusieurs de ces oxydes, sur laquelle est déposée une couche d'oxyde de zinc dont l'épaisseur n'est pas supérieure à 15nm, et en ce que la couche de recouvrement de la couche d'argent comprend une couche d'un oxyde d'un métal sacrificiel choisi dans le groupe qui consiste en titane, aluminium, acier inoxydable, bismuth, étain et des mélanges de deux ou plusieurs de ces métaux, et formée par dépôt initial du métal sacrificiel et par sa conversion en oxyde.
2. Substrat portant un revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est transparent.
3. Substrat portant un revêtement selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la dite couche de recouvrement comprend au moins une autre couche d'un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de bismuth ou un mélange de deux ou plusieurs de ces oxydes, la ou les dite(s) autre(s) couche(s) étant déposée(s) après la dite couche d'un oxyde d'un métal sacrificiel.
4. Substrat portant un revêtement selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le dit métal sacrificiel est du titane.
5. Substrat portant un revêtement selon la revendication 4, caractérisé en ce que la dite sous-couche comprend une première couche d'oxyde de titane surmontée d'une première couche d'oxyde d'étain, surmontée à son tour d'une couche d'oxyde de zinc dont l'épaisseur n'est pas supérieure à 15nm, et en ce que la dite couche de recouvrement comprend une couche d'oxyde de titane formée par dépôt initial de titane métallique et par sa conversion en oxyde, une autre couche d'oxyde d'étain, et une autre couche de dioxyde de titane, et de préférence chaque couche d'oxyde d'étain a une épaisseur comprise entre 15 et 25nm et chaque couche de dioxyde de titane a une épaisseur comprise entre 2 et 14nm.
6. Substrat revêtu pourvu d'une bande adhésive le long de la partie marginale d'une de ses faces et un revêtement selon l'une des revendications 1 à 5 sur le reste de la dite face.

19.

7. Substrat portant un revêtement selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de zinc a une épaisseur comprise entre 5 et 13nm, et de préférence comprise entre 10 et 13nm.

5 8. Substrat portant un revêtement selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche d'argent a une épaisseur comprise entre 8 et 12nm.

9. Substrat portant un revêtement selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'émissivité de la face portant le revêtement est inférieure à 0,1.

10 10. Substrat portant un revêtement selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche d'argent a une épaisseur comprise entre 24 et 28nm.

11. Substrat portant un revêtement selon une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la sous-couche et la couche de recouvrement qui enferment la couche d'argent ont chacune une épaisseur totale comprise entre 30 et 45 nm.

15 12. Substrat portant un revêtement selon une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de métal sacrificiel déposée est comprise entre 2 et 15nm.

16 13. Substrat portant un revêtement selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de métal sacrificiel déposée est comprise entre 2 et 4nm.

25 14. Procédé de dépôt d'un revêtement multi-couches sur un substrat destiné à être incorporé dans un vitrage, lequel revêtement comprend une couche réfléchissante d'argent prise en sandwich entre une sous-couche transparente et une couche de recouvrement transparente, caractérisé en ce que la sous-couche de la couche d'argent est formée par dépôt séquentiel d'au moins une couche d'un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de bismuth ou un mélange de deux ou plusieurs de ces oxydes, et d'une couche d'oxyde de zinc dont l'épaisseur n'est pas supérieure à 15nm, et en ce que la couche de recouvrement de la couche d'argent est formée par dépôt d'une couche d'un métal sacrificiel choisi dans le groupe qui consiste en titane, aluminium, acier inoxydable, bismuth, étain et des mélanges de deux ou plusieurs de ces métaux, et par la conversion du métal en oxyde.

30 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt, sur la couche de métal sacrificiel, d'au moins une autre couche d'un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de bismuth ou un mélange de deux ou plusieurs de ces oxydes.

20.

16. Procédé selon une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que les couches sont déposées par pulvérisation cathodique assistée magnétiquement, qui utilise de préférence des cathodes multiples.

5 17. Procédé selon une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce qu'au moins une couche d'oxyde est produite par pulvérisation cathodique réactive du métal respectif dans une atmosphère contenant de l'oxygène.

18. Procédé selon une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que la pulvérisation cathodique s'effectue sous une pression comprise entre 0,15 et 0,7Pa.

10 19. Procédé selon une des revendications 14 à 18, caractérisé en ce qu'après avoir déposé les couches du revêtement, celui est enlevé d'une portion périphérique de la face revêtue du substrat et en ce qu'une bande de matière adhésive est ensuite déposée sur la dite portion périphérique.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**